

Über die Darstellung und die Maleinsäure-anhydrid-Addition

von 1. 4. 9. 10-Tetramethyl-anthracen,
von 1. 3-Diphenyl-isothionaphthen sowie
von 2'. 5'-Dihydro-thiopheno-3'. 4':
3. 4- (2. 5-dimethyl)-thiophen.

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur Erlangung des Doktor-Grades

vorgelegt von

Johann Olijnyk aus Kaminne

1956

Über die Darstellung und die
Maleinsäure-anhydrid-Addition
von 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen,
von 1.3-Diphenyl-isothionaphthen sowie
von 2'.5'-Dihydro-thiopheno-3'.4':
3.4-(2.5-dimethyl)-thiophen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Johann O l i j n y k

aus

Kaminne

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1956

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. SCHNEIDER

Berichterstätter: Universitätsprofessor Dr. O. DANN

Berichterstätter: Universitätsprofessor Dr. G. HESSE

THEORETISCHER TEIL

Einleitung

Thiophen gleicht im Siedepunkt, im Molekulargewicht und in der Molekülgestalt dem Benzol.

Chemisch unterscheidet sich Thiophen von Benzol durch erheblich größere Reaktionsfähigkeit, z.B. bei der Sulfonierung, bei der Nitrierung, bei der Halogenierung, bei der Merkurierung mit Quecksilberacetat und bei der Acylierung; Benzol läßt sich nicht mit Sublimat merkurieren oder mit Acetchlor- bzw. Acetbromamid oder Bromcyan halogenieren ¹⁾.

Im Thiophen wie auch im Naphthalin sind - im Gegensatz zum Benzol - die Kohlenstoffatome nicht gleichwertig, wie auf Grund von Röntgen- und Elektronenbeugungs-Untersuchungen festgestellt werden konnte. Eine theoretische Berechnung der energetischen Verhältnisse von Thiophen, Naphthalin und Benzol kann allgemein nach der Valenzmethode (Valence Bond) oder der Molekelbahnmethode (Molecular Orbital) erfolgen ²⁾³⁾.

In beiden Fällen sind wegen der zahlreichen, hierzu notwendigen, vereinfachenden Annahmen die Ergebnisse noch so unsicher, daß keine Rückschlüsse auf die Abstufungen im chemischen Verhalten möglich sind ⁴⁾⁵⁾⁶⁾.

Kondensierte Thiophen-Kingsysteme zeigen bei der Maleinsäure-anhydrid-Addition eine größere Reaktionsfähigkeit als die analog gebauten Benzolverbindungen. So addiert 4.5;6.7-Dibenzo-isothionaphthen ⁷⁾ - im Gegensatz zu 1.2;3.4-Dibenzo-naphthalin ⁸⁾ - Maleinsäure-anhydrid. In seinem Verhalten ähnelt es demnach dem 1.2;3.4-Dibenzo-anthracen, welches ein Addukt liefert ⁸⁾. Auf Grund dieser Tatsache und der Ultraviolett-Absorptionsspektren

1) W. STEINKOPF, "Die Chemie des Thiophens" (Dresden und Leipzig 1941), Seite 21.

2) O. KLEMENT, Helv.chim.Acta 34, 2239 (1951).

3) J. de HEER, J.Am.chem.Soc. 76, 48/2 (1954).

4) H.C. LONGUET-HIGGINS, Transact.Faraday Soc. 45, 173 (1949).

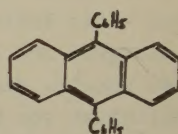
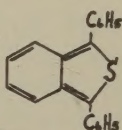
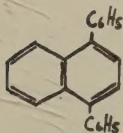
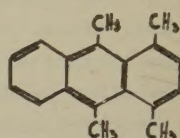
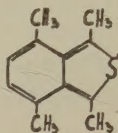
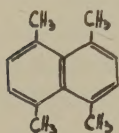
5) L. PAULING, "The nature of the chemical bond" (New York 1948).

6) H.D. HARTOUGH, "Thiophene and its derivatives" (New York - London 1952), Seite 81-141.

7) O. DANN, M. KOKORUDZ und R. GRÖPPER, Chem.Ber. 87, 140 (1954).

8) E. CLAR und L. LOMBARDI, Ber.dtsch.chem.Ges. 65, 1411 (1932).

scheint das Ringsystem des Isothionaphthens mehr demjenigen des Anthracens als dem des Naphthalins zu gleichen ⁷⁾. Zur wünschenswerten Nachprüfung dieses Gedankens, ob auch andere Isothionaphthenderivate sich zwischen Naphthalin- und Anthracenderivaten auf Grund ihres Verhaltens gegen Maleinsäure-anhydrid einordnen lassen, wollte man die Maleinsäure-anhydrid-Addition folgender sechs Verbindungen vergleichen:



Von diesen sechs Verbindungen war das 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen bisher unbekannt.

Versuche zur Darstellung von 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen

Die GRIGNARD-Reaktion von 1.4-Dimethyl-9.10-anthrachinon lieferte mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid das entsprechende Diol, welches mit Methanol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure sich zum wohlkristallisierenden 1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-9.10-dimethoxy-anthracen veräthern ließ. Durch Reduktion von 1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-9.10-dioxy-anthracen mit kochender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig erhielt ich 1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-anthracen. Dessen Dehydrierung mit Palladium-Tierkohle-Katalysator mußte anhand der Ultraviolett-Absorptionskurve verfolgt werden, weil kein kristallisierendes Dehydrierungsprodukt zu erhalten war. Aus dem öligen Dehydrierungsprodukt ließ sich das 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen als Maleinsäure-anhydrid-Addukt abscheiden, jedoch ließ sich kein Pikrat erhalten. Die erhaltene Ausbeute an Addukt gibt den Hinweis, daß etwa die Hälfte des Dehydrierungsproduktes aus 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen besteht. Diese Annahme wird gestützt durch den Vergleich der Ultraviolett-Absorptionskurven.

1.3-Diphenyl-isobenzofuran

1.3-Diphenyl-4.7-dihydro-isobenzofuran ⁹⁾ wurde nach der Methode von ZIEGLER ¹⁰⁾ mit N-Bromsuccinimid bromiert. Schon während des Kochens in Tetrachlorkohlenstoff tritt eine lebhafte HBr-Abspaltung ein, die durch nachherige Behandlung mit alk. KOH vervollkommen wird. Auf diese Weise können bis zu 79% d.Th. an umkristallisiertem, stark fluoreszierendem 1.3-Diphenyl-isobenzofuran erhalten werden, welches sich am besten aus Eisessig umkristallisieren läßt. Beim Verbleiben in Lösungsmitteln an der Luft autoxydiert es sich über Nacht zu o-Dibenzoyl-benzol.

1.3-Diphenyl-isothionaphthen

Wie ich fand, läßt sich aus der Schmelze von 1.3-Diphenyl-isobenzofuran mit Phosphorpentasulfid das stark fluoreszierende 1.3-Diphenyl-isothionaphthen vom Schmp. 120° mit einer Ausbeute von 40% d.Th. erhalten. Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform führt zu o-Dibenzoyl-benzol. 1.3-Diphenyl-isothionaphthen addiert Maleinsäure-anhydrid. Oxydation des Maleinsäure-anhydrid-Adduktes führt zum Sulfon. Die Schwefelbrücke im Maleinsäure-anhydrid-Addukt sitzt locker; sie läßt sich durch Behandlung mit HCl-Gas in Methanol oder Kochen mit alk. KOH beseitigen. Dabei entsteht nach Schmp. und Misch.-Schmp. dasselbe 1.4-Diphenyl-naphthalin-2.3-dicarbon säure-anhydrid, das auch durch Wasserabspaltung aus dem Maleinsäure-anhydrid-Addukt von 1.3-Diphenyl-isobenzofuran sich bildet.

1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin

Zur Herstellung von 1.2.3.4-Tetramethyl-naphthalin wird nach COLONGE und PICHAT das 5-(2'.5'-Dimethylphenyl)-hexanon-2 mit Natrium in Alkohol reduziert (Ausbeute 85%) ¹¹⁾. Meine Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF lieferte 92% d.Th.

Bei der Kondensation von 5-(2'.5'-Dimethylphenyl)-hexanol-2 erhielt ich eine Ausbeute von 74%, während die Autoren 43% angegeben haben.

9) R. ADAMS und M.H. COLD, J. Am. chem. Soc. 62, 56 (1940).

10) K. ZIEGLER u. A. SCHENK, Liebigs Ann. Chem. 551, 22, 57 (1942).

11) J. COLONGE u. L. PICHAT, Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) 16, 853 (1949).

Bei der Dehydrierung von 1.4.5.8-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit Schwefel wurde von ihnen eine Ausbeute von 21% d.Th. erzielt. Meine Dehydrierung mit Palladium-Tierkohle ergab 54% d.Th. an reiner Substanz. 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin addiert Maleinsäure-anhydrid.

1.4-Diphenyl-naphthalin

Die Dekarboxylierung von 1.4-Diphenyl-naphthalin-2-carbonsäure in Chinolin mit Kupferpulver lieferte mir 90% d.Th. an reinem 1.4-Diphenyl-naphthalin.

Versuche, Maleinsäure-anhydrid an 1.4-Diphenyl-naphthalin anzulagern, verliefen ergebnislos.

Schlußbetrachtung zur Maleinsäure-anhydrid-Addition

Die Umsetzungen von Maleinsäure-anhydrid mit 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin, 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen und 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen wurden nach den Angaben von KLOETZEL und HERZOG ausgeführt ¹²⁾. Die Umsetzungen von 1.4-Diphenyl-naphthalin, 1.3-Diphenyl-isobenzofuran und 1.3-Diphenyl-isothionaphthen nahm ich nach BACHMANN und KLOETZEL vor ¹³⁾.

Die Nachprüfungen über das Verhalten von 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin, 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen und 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen bei der Dien-Synthese zeigten, daß mit 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen mehr Addukt entsteht als mit 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin.

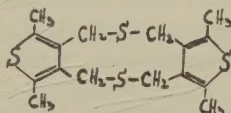
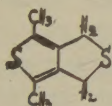
1.3-Diphenyl-isothionaphthen liefert nicht nur mehr Addukt als 1.4-Diphenyl-naphthalin, das Maleinsäure-anhydrid überhaupt nicht addiert, sondern auch mehr als 9.10-Diphenyl-anthracen ¹³⁾. Die Behauptung von DUFRAISSE und DANIEL, daß 1.3-Diphenyl-isothionaphthen eine Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid nicht eingeht ¹⁴⁾, ist falsch.

Daß 1.3-Diphenyl-isothionaphthen in seiner Reaktionsfähigkeit

-
- 12) M.C. KLOETZEL u. H.L. HERZOG, J. Am. chem. Soc. 72, 1991 (1950).
13) W.E. BACHMANN u. M.C. KLOETZEL, J. Am. chem. Soc. 60, 481 (1938).
14) Ch. DUFRAISSE und D. DANIEL, Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) 4, 2063 (1937).

bei der Dien-Synthese das 9.10-Diphenyl-anthracen übertrifft, mag darauf zurückzuführen sein, daß beim letzteren Kohlenwasserstoff vielleicht aus sterischen Gründen die Addition erschwert wird; sie erfolgt hier nicht, wie üblich, in meso- oder 9.10-Stellung, die durch besondere Reaktivität ausgezeichnet ist, sondern in 1.4-Stellung ¹⁵⁾¹⁶⁾.

2'.5'-Dihydro-thiopheno-3'.4':3.4-(2.5-dimethyl)-thiophen und 1.2;6.7-Bis-(2'.5'-dimethyl-thiopheno)-4.9-dithiacyclodecan



2.5-Dimethyl-thiophen lieferte bei Chlormethylierung 3.4-Bis-(chlormethyl)-2.5-dimethyl-thiophen ¹⁷⁾. Dieses wurde im Aceton-Wasser-Gemisch mit 1 Mol. Natriumsulfid umgesetzt. Die Verätherung verläuft jedoch nicht einheitlich. Neben der gewünschten Verbindung, 2'.5'-Dihydro-thiopheno-3'.4':3.4-(2.5-dimethyl)-thiophen, entsteht dimeres 1.2;6.7-Bis-(2'.5'-dimethyl-thiopheno)-4.9-dithiacyclodecan sowie ein beträchtlicher Anteil an polymeren Verbindungen. Die Abtrennung von 2'.5'-Dihydro-thiopheno-3'.4':3.4-(2.5-dimethyl)-thiophen läßt sich leicht durch Wasserdampfdestillation bewerkstelligen. Aus dem nicht überdestillierten Anteil ist durch fraktionierte Kristallisation 1.2;6.7-Bis-(2'.5'-dimethyl-thiopheno)-4.9-dithiacyclodecan isolierbar.

4.5-Bis-(chlormethyl)-2.5-dimethyl-thiophen wird mit NaJ in Aceton in die entsprechende Jodverbindung unter Austausch von Chlor gegen Jod überführt. Beim Aufkochen der entsprechenden Halogenverbindung mit abs. Alkohol wird sie sehr leicht veräthert. Um die Ausbeute an 2'.5'-Dihydro-thiopheno-3'.4':3.4-(2.5-dimethyl)-thiophen zu erhöhen, ist es von Vorteil, die Umsetzung mit Na₂S in verdünnten Lösungen vorzunehmen.

- 14) Ch. DUFRAISSE und D. DANIEL, Bull.Soc.chim.France, Mém. (5) 4, 2063 (1937).
- 15) I. GILLET, C.R. hebd.Seances Acad.Sci. 227, 853 (1948); E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe (zweite Auflage, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952), S.13.
- 16) J.W. COOK und L. HUNTER, J.chem.Soc. 1953, 4109.
- 17) R. GAERTNER und R.G. TONKYN, J.Am.chem.Soc. 73, 5872 (1951).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE 18) 19)

1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen:

7,5 g (1/32 Mol) 1.4-Dimethyl-anthrachinon ²⁰⁾ wurden langsam in Grignardlösung - bereitet aus 3 g (1/8 Atomgew.) Magnesiumspäne und 24 g (1/6 Mol) Methyljodid in je 45 ccm Äther und Benzol - eingetragen. Das grün fluoreszierende Reaktionsprodukt blieb in verschlossenem Kolben über Nacht stehen und wurde nachher mit eiskalter, gesättigter Ammonchlorid-Lösung zersetzt. Aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 197°, Ausbeute 3,5 g (41% d.Th.).

$C_{18}H_{20}O_2$ (268.34) Ber. C 80.562 H 7.513 Gef. C 80.45 H 7.45

1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dimethoxy-9.10-dihydro-anthracen:

3 g 1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen wurden unter leichtem Erwärmen in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Mischung aus 10 ccm Methylalkohol und 0,25 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Schon nach wenigen Minuten kristallisierte der Dimethyläther des Diols aus. Um die abgenutzten Kristalle gänzlich von der anhaftenden Schwefelsäure zu befreien, wurden sie in Benzol gelöst. Die Benzollösung wurde mit schwach ammoniakolischem Wasser gewaschen, auf ein kleines Volumen eingengt und mit einigen ccm Methylalkohol versetzt. Es kristallisierten sofort leichte weiße Blättchen aus. Ausbeute 2,7 g (81% d.Th.), Schmp. 207-208°.

$C_{20}H_{24}O_2$ (296.392) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.84 H 8.10

1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-anthracen:

3,5 g 1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen wurden in 80 ccm Eisessig mit 2 g rotem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoff (Dichte 1,7) 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Destillation unter 0,5 mm bei 125-150°, Ausbeute 1,7 g (57% d.Th.), $n_D^{20} = 1,5966$.

$C_{18}H_{20}$ (236.34) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.23 H 8.56

- 18) Die angegebenen Schmelzpunkte sind im Thiele-Apparat oder im Kupferblock nach Berl bestimmt und nicht korrigiert.
- 19) Die angegebenen Mikroanalysen sind von A. BERNHARD, Mülheim/Ruhr, ausgeführt worden.
- 20) G. HELLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 289 (1910).

1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen: 2,68 g 1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-anthracen wurden mit 0,4 g Palladium-Tierkohle-Katalysator (30-proz.) in einem Metallbad unter Rückfluß auf folgende Temperaturen erhitzt: 3 Std. von 260-290° je Std. um 10° gesteigert und 10 Std. von 290-340° je 2 Std. um 10° gesteigert. Nach zweimaligem Destillieren (0,5 mm bei 150-165°) Ausbeute 1,9 g, etwas gelbstichige, viskose Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1,6421$, in alkoholischer Lösung violette Fluoreszenz.

$C_{18}H_{18}$ (234.324) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 90.97 H 7.66

1.4.5.8-Tetramethyl-1.4-dihydro-naphthalin-1.4-endo-~~4~~ß-bernsteinsäure-anhydrid: 0,25 g (1/737 Mol) 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin wurden mit 3,921 g (1/24 Mol) Maleinsäure-anhydrid 3,5 Std. bei 100° in einem verschlossenen Reagenzglas erhitzt. Weitere Verarbeitung siehe KLOETZEL und HERZOG ¹²⁾. Das Addukt kristallisierte aus Aceton in kleinen, farblosen Quadern, welche bei 164-165° unter leichter Braunfärbung schmolzen. Quantitative Bestimmung deutete auf einen 51-proz. Umsatz hin.

$C_{18}H_{18}O_3$ (282) Ber. C 76.57 H 6.427 Gef. C 76.59 H 6.44

1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-anthracen-9.10-endo-~~4~~ß-bernsteinsäure-anhydrid: 0,7 g (1/334 Mol) 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen wurden mit 8,8 g (1/11 Mol) Maleinsäure-anhydrid 3,5 Std. in einem verschlossenen Reagenzglas bei 100° erhitzt ¹²⁾. Ausbeute 550 mg (44% d.Th.). (Hier ist zu erwähnen, daß der Ausgangskohlenstoff keine 100-proz. Reinheit hatte.)

Die Säure wurde mit 1 ccm Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß 3 Min. lang beim Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich weiße Kristalle ab, die, abgenutscht und aus wenig Eisessig umkristallisiert, einen Schmp. von 278-279° ergaben.

$C_{22}H_{20}O_3$ (332.381) Ber. C 79.49 H 6.07 Gef. C 78.76 H 5.65

1.4-Diphenyl-1.4-endothio-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2.3-dicarbonsaure-anhydrid: 300 mg (1/953 Mol) 1.3-Diphenyl-isothionaphthen wurden mit 3.08 g (1/32 Mol) Maleinsäure-anhydrid in 6 ccm Xylol 2 Std. lang unter Rückfluß (Ölbad) gekocht ¹³⁾. Ausbeute 94% d.Th. Aus Xylol umkristallisiert, Schmp. 241-242° unter Zersetzung.

$C_{24}H_{16}O_3S$ (384.428) Ber. C 74.98 H 4.19 S 8.34
Gef. C 74.43 H 4.39 S 8.20

1.4-Diphenyl-1.4-endosulfonyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid:

200 mg (1/1922 Mol) 1.4-Diphenyl-1.4-endothio-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid wurden in einem Jodzahlkolben mit 50 ccm Chloroform und 2,6 ccm (1/874 Mol) benzopersäurehaltiger Chloroformlösung versetzt. Der verschlossene Kolben wurde 24 Std. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Weiße Blättchen vom Schmp. 341-343⁰, Ausbeute 60 mg. $C_{24}H_{16}O_5S$ (416.428) Ber. 69.22 H 3.87 Gef. C 70.15 H 3.77

2'.5'-Dihydro-thiopheno-3'.4':3.4-(2.5-dimethyl)-thiophen:

25 g (1/8 Mol) 3.4-Bis-(chlormethyl)-2.5-dimethyl-thiophen wurden in 1 l Aceton gelöst und mit der Lösung von 31 g (1/7,6 Mol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 500 ccm Wasser versetzt. Die verschlossene Flasche wurde 4,5 Std. lang bei Raumtemperatur geschüttelt, das Aceton durch eine Widmerspirale abdestilliert (ca. 850 ccm) und das zurückgebliebene Gemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus Methylalkohol kristallisierten weiße Nadeln, die bei 71⁰ schmolzen. Ausbeute 5,8 g (29% d.Th.).

$C_8H_{10}S_2$ (170.28) Ber. C 56.42 H 5.92 S 37.66

Gef. C 56.59, 55.84, H 6.04, 6.03 S 35.45, 37.19, Molgew. 165

Durch Extraktion mit Benzol konnte aus dem nicht überdestillierten Rückstand 2,6 g 1.2;6.7-Bis-(2'.5'-dimethyl-thiopheno)-4.9-dithia-cyclodecan gewonnen werden. Umkristallisation aus Benzol ergab einen Schmp. von 234-235⁰.

$C_{16}H_{20}S_4$ (340.56) Ber. C 56.42 H 5.92 S 37.66

Gef. C 56.40 H 6.00 S 37.55 Molgew. 328

3.4-Bis-(jodmethyl)-2.5-dimethyl-thiophen: 3.4-Bis-(chlormethyl)-2.5-dimethyl-thiophen wurde nach FINKELSTEIN ²¹⁾ mit NaJ in Aceton umgesetzt. Ausbeute 84% d.Th., Schmp. 102⁰ unter Zersetzung.

$C_8H_{10}J_2S$ (392.06) Ber. C 24.50 H 2.57 Gef. C 24.73 H 2.39

3.4-Diäthoxymethyl-4.5-dimethyl-thiophen: 3.4-Bis-(chlormethyl)-2.5-dimethyl-thiophen wurde mit abs. Alkohol unter Rückfluß 5 Min. gekocht. Destilliert unter 2,5 mm bei 140,5⁰, Ausbeute 52% d.Th., $n_D^{20} = 1,5048$.

$C_{12}H_{20}O_2S$ (228.34) Ber. C 63.12 H 8.829 S 14.04

Gef. C 63.03 H 8.77 S 13.98

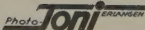
21) H. FINKELSTEIN, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 1528 (1910).

Lebenslauf

Ich wurde am 7. Juni 1919 in Kaminne, Krs. Stanislaw (Galizien), als zweiter Sohn des Landwirtes Michael Olijnyk und seiner Ehefrau Anastasia, geb. Danyluk, geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in meinem Geburtsort besuchte ich das humanistische Gymnasium zu Stanislaw, wo ich im Mai 1938 das Abitur ablegte.

Ende 1939 kam ich bei der Umsiedlung der Volksdeutschen aus Galizien nach Deutschland. Im April 1940 erhielt ich die deutsche Staatsangehörigkeit und ein Jahr darauf wurde ich Soldat. Im Mai 1945 kam ich in englische Gefangenschaft, aus der ich Ende 1946 entlassen wurde.

Im Winter-semester 1946/47 immatrikulierte ich mich an der Universität München für das Studium der Lebensmittelchemie, welches ich ab Wintersemester 1947/48 an der Universität Erlangen fortsetzte. Im Januar 1951 legte ich hier das Vorexamen und im Oktober 1952 das lebensmittelchemische Staatsexamen ab. Seit März 1953 war ich mit der Durchführung der vorliegenden Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr.O. Dann im Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen beschäftigt.

Photodruck von  **PhotoToni** BRUNNEN

